

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-205699

(43)Date of publication of application : 15.08.1990

---

(51)Int.Cl.

C25D 15/02

---

(21)Application number : 01-025575

(71)Applicant : KOBE STEEL LTD

(22)Date of filing : 02.02.1989

(72)Inventor : SATO HIROSHI

IKEDA TSUGUMOTO

HISAMOTO ATSUSHI

YAMAMURA NAGISA

NAKAMURA SHOJI

---

(54) ZN COMPOSITE PLATED MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a Zn composite plated material having superior press formability and adhesion to coating by successively forming a Zn plating layer contg. water insoluble fine particles and a Zn plating layer contg. a specified amt. of a specified polymer on the surface of a metallic base material.

CONSTITUTION: A Zn or Zn alloy plating layer contg. water insoluble fine particles is formed as a first layer on the surface of a metallic base material. About 0.01-30wt.% oxide, metal or resin particles of about 0.1-5 $\mu$ m particle size are suitable for use as the fine particles. The desirable coating weight of the first layer is about  $\geq 2$ g/m<sup>2</sup>. A Zn or Zn alloy plating layer contg. an acrylamide polymer and/or a methacrylamide polymer contg. 10-200mol% M- methylol groups by 0.001-10wt.% (expressed in terms of C) is then formed as a second layer on the first layer by about 0.1-10g/m<sup>2</sup> coating weight. The resulting Zn composite plated material causes no buildup or powdering phenomenon during press forming and exhibits superior adhesion to coating without requiring pretreatment.

---

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than  
the examiner's decision of rejection or  
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成2年(1990)8月15日

C 25 D 15/02

D

7179-4K

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 Zn系めっき処理材

⑮ 特 願 平1-25575

⑯ 出 願 平1(1989)2月2日

⑰ 発 明 者	佐 藤 廣 士	兵庫県神戸市東灘区住吉宮町7-3-27-306
⑱ 発 明 者	池 田 貢 基	兵庫県神戸市灘区篠原伯母野山町2-3-1
⑲ 発 明 者	久 本 淳	兵庫県神戸市灘区篠原伯母野山町2-3-1
⑳ 発 明 者	山 村 な ぎ さ	兵庫県高砂市荒井町蓬池3-8-14
㉑ 発 明 者	中 村 昭 二	兵庫県神戸市灘区篠原伯母野山町2-3-1
㉒ 出 願 人	株式会社神戸製鋼所	兵庫県神戸市中央区脇浜町1丁目3番18号
㉓ 代 理 人	弁理士 植 木 久一	

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

Zn系めっき処理材

## 2. 特許請求の範囲

金属基材表面に、水不溶性微粒子を含むZnまたはZn合金めっき層が形成され、その上に、N-メチロール基を10~200モル%含有するアクリルアミド系及び／又はメタクリルアミド系ポリマーをC量に換算して0.001~10重量%含有するZnまたはZn合金めっき層が形成されたものであることを特徴とするZn系めっき処理材。

## 3. 発明の詳細な説明

## 〔産業上の利用分野〕

本発明は、めっき層の密着性が良好で優れたプレス成形性と耐食性を有し、且つ塗装前処理を行なわなくとも優れた塗膜密着性を得ることのできるZn系めっき処理材に関するものであり、この処理材は、自動車、車輛、家庭用電気製品などの外板用等として有用なものである。

## 〔従来の技術〕

鋼板等にZnめっきを施してなるZnめっき処理材は耐食性が良好であるため、従来より自動車、車輛、家庭用電気製品、建築用材料をはじめとして幅広く活用されてきた。しかし技術レベルが高度化し使用者の要求が厳しくなってくるにつれて、Zn系めっき処理材の耐食性についても一層高度のものが求められるようになってきている。こうした要求に対し従来は、

(イ) めっき付着量を増加させる

(ロ) Zn-Ni或はZn-FeなどのZn系合金めっきに変更する

等の対策がとられていた。

## 〔発明が解決しようとする課題〕

しかしながら上記(イ)の方法においては、めっき付着量が増大するにつれて、プレス成形の際にめっき層が金型に付着する現象(ビルドアップ現象)を招き、又上記(ロ)の方法においては、合金めっき層が硬い為にプレス成形の際にめっき層が剥離する現象(パウダリング現象)を招き、結局

(4)、(5)のいずれの方法もプレス成形性を損うという問題があった。

まためっき処理材を自動車や家庭用電気製品等の部材に用いる場合は、塗装を施して用いるのが一般的であるが、Zn系めっき表面は塗膜密着性が不十分な為、燐酸塩やクロム酸塩等を用いて塗装前処理を行なうことが余儀なくされ、工程が複雑となる傾向にあった。

本発明はこの様な状況に鑑みてなされたものであって、その目的は、プレス成形の際にビルドアップ現象やパウダリング現象を生ずることなく、優れたプレス成形性が得られ、且つ塗装前処理を行なわなくても優れた塗膜密着性を得ることのできるZn系めっき処理材を提供しようとするものである。

#### 〔課題を解決する為の手段〕

上記課題を解決することのできた本発明の構成は、金属基材表面に、水不溶性微粒子を含むZnまたはZn合金めっき層が形成され、その上に、N-メチロール基を10~200モル%含有する

き層と塗膜の親和性を高め、好ましくは両者間に水素結合の様な化学的結合を形成させることが望まれる。

そこで上記の様な観点から、プレス成形性と塗装性が優れためっき材を提供すべく鋭意研究を進めた結果、めっき基材表面にまず第1層として水不溶性微粒子の分散されたZnまたはZn合金めっき層を成形し、その上に第2層としてN-メチロール変性されたアクリルアミド系及び／又はメタクリルアミド系ポリマーを含むZnまたはZn合金めっき層を形成すれば、第1層の優れたプレス成形性及び第2層の優れた塗装性とプレス成形性が有効に発揮され、めっき層全体のプレス成形性及び塗装性が著しく改善されることが分かった。

即ち本発明において第1層は、ZnまたはZn合金めっき中に水不溶性の微粒子が分散されたものであり、該微粒子の分散強化作用によってHV100程度以上の高硬度を示すものとなり、ビルドアップ現象が阻止されるほか、水不溶性微粒子

アクリルアミド系及び／又はメタクリルアミド系ポリマーをC量に換算して0.001~10重量%含有するZnまたはZn合金めっき層が形成されるところに要旨を有するものである。

#### 〔作用〕

本発明者らは、従来のZnめっき材やZn合金めっき材がプレス成形性に劣る点についてその原因を追求した結果、次の様な知見を得た。即ち従来のZnめっきでは、めっき層自体が柔らかく且つめっき表面が潤滑性に欠けるため、金型への付着が起こり易くなってビルドアップ現象が発生し、またZn-NiやZn-Fe等のZn合金めっきでは、めっき基材に比べてめっき層が硬過ぎるため加工時にめっき層が割れを起こし、パウダリングを招く。従って該めっき層に適度の硬さと潤滑性を与えてやれば、加工時におけるビルドアップ現象やパウダリング現象をいずれも抑制し得るものと思われる。

一方塗装性に関しては、燐酸塩処理等の塗装前処理なしでも優れた塗膜密着性を得るには、めっ

の作用でめっき層の潤滑性も高まり、プレス成形性は著しく改善される。尚Zn-Ni等のZn合金はそれ自身硬度が高いので微粒子の分散強化作用はそれほど顕著には発揮されず、むしろ該微粒子の潤滑性改善効果が優先し、パウダリングを生じることなくプレス成形性の改善が図られる。

水不溶性微粒子とは、めっき層に対し分散強化作用を有し且つ潤滑作用を発揮し得るものであればどの様なものでもよく、たとえば $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 等の酸化物； $\text{SiC}$ 、 $\text{TiC}$ 等の炭化物； $\text{SiN}$ 、 $\text{BN}$ 等の窒化物； $\text{MoS}_2$ 等の硫化物；グラファイト；ダイヤモンド； $\text{Ni}$ 、 $\text{Cr}$ 、ステンレス鋼等の金属粉； $\text{SrCrO}_4$ 、 $\text{BaCrO}_4$ 、 $\text{PbCrO}_4$ 等の水不溶性化合物などの無機質微粒子、及びフェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリオレフィン樹脂などの有機質微粒子が挙げられる。これら水不溶性微粒子の粒子径は特に限定されないが、めっき層中に均一に分散し且つ塗装後の外観等に悪影響を及ぼさない為には、平均粒子径で $5\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $3\mu\text{m}$ 以下のものを使用するのがよい。但

し粒子径が小さくなり過ぎると分散強化作用及び潤滑作用が十分に発揮され難くなるので、 $0.1\mu\text{m}$ 以上のものを使用することが望まれる。

尚該微粒子の好ましい含有率は微粒子の種類や粒径等によっても変わるので一律に規定することはできないが、前記微粒子に期待される特性とZnまたはZn合金めっき本来の特性を有効に発揮させるには $0.01\sim 30$ 重量%、より好ましくは $1\sim 10$ 重量%の範囲から選定するのがよい。

上記水不溶性微粒子を含む第1めっき層のめっき付着量も特に限定されないが、該微粒子の大きさよりも薄い膜しか形成されないときは微粒子が第2めっき層形成の前に脱落するので、これを防止して安定に存在せしめ且つ優れた耐食性を確保するには、 $2\text{g}/\text{m}^2$ 以上とすることが望まれる。

ちなみに第1図はZnめっき層中の水不溶性微粒子( $\text{SiO}_2$ )の含有率とめっき剥離量の関係を、また第2図は第1めっき層の付着量とめっき剥離量の関係を調べた結果を夫々示したもので、試験はいずれもドロビーボード試験後のめっき剥離

量によって求めたものであり、夫々上記好適粒子径及び好適めっき付着量の設定根拠を知ることができる。

尚、上記不溶性微粒子の分散されためっき層は、Zn単独もしくはZn系合金めっき浴中に水不溶性微粒子を加えた混合めっき浴から得ることができる。水不溶性微粒子はコロイド状、ゾル状、分散状のいずれでもよく、分散安定性に問題がある場合は必要により微量の界面活性剤を添加することも有効である。

次に、上記第1めっき層の表面に形成される第2めっき層は、前述の如くN-メチロール基を $10\sim 200$ モル%含有するアクリルアミド系及び/又はメタクリルアミド系のポリマーをC量に換算して $0.001\sim 10$ 重量%含有するZnまたはZn合金からなるものであり、該ポリマーの作用で当該めっき層はHv $100\sim 200$ 程度の高硬度を示すばかりでなく潤滑性にも優れたものとなり、プレス成形性の非常に優れたものとなる。しかも上記ポリマー中に含まれる極性基の存在に

よってめっき層表面と塗膜との親和性も良好となり、塗装前処理なしでも優れた塗装密着性を示すものとなる。尚第2めっき層中に含有されるポリマー中のN-メチロール変性量が $10$ モル%未満では、極性基の絶対量が不足するため満足のいく塗装性改善効果が得られず、一方上限の $200\%$ はアミド基に対するN-メチロール変性の理論的限界である。第3図は第2層中に含まれるポリマーのN-メチロール変性量と塗膜剥離性の関係を調べた結果を示したものであり、実験条件は次の通りとした。

めっき付着量：第1層… $10\text{g}/\text{m}^2$

第2層… $2\text{g}/\text{m}^2$

ポリマー含有量(第2層中)： $0.5$ 重量%

上塗り塗料：メラミン変性アルキド樹脂系塗料、 $20\mu\text{m}$

試験法：基盤目エリクセン試験後テープ剥離を行なったときの塗膜剥離率

第3図からも明らかである様に、N-メチロール変性量を $10\sim 200$ モル%とすることによつ

て塗装性を著しく改善し得ることが分かる。尚N-メチロール変性量が $70\sim 120$ モル%の領域では塗装性改善効果が若干低下する傾向があるので、好ましくは $10\sim 70$ モル%あるいは $120\sim 200$ モル%の範囲から選定するのがよい。また第4図は第2めっき層中に配合されるポリマー含有率と塗膜剥離率及びめっき剥離量の関係を示したグラフであり、実験条件は次の通りとした。

めっき付着量：第1層… $10\text{g}/\text{m}^2$

第2層… $2\text{g}/\text{m}^2$

ポリマーのN-メチロール変性量： $50\%$

上塗り塗料：メラミン変性アルキド樹脂系塗料、 $20\mu\text{m}$

試験法：基盤目エリクセン試験後テープ剥離を行なったときの塗膜剥離率

めっき剥離量…ドロビーボード試験後のめっき剥離量

第4図からも明らかである様に、第2めっき層中のポリマー含有量をC量に換算して $0.001\sim$

10重量%の範囲に設定すると、塗膜剥離性及びめっき剥離量がいずれも著しく改善される。上記第2めっき層の付着量は特に限定されないが、上塗り塗料に対する塗膜密着性を十分に高め、且つ第1めっき層の性能(優れた潤滑性によるプレス成形性の向上)を十分に反映させるには、 $0.1 \sim 10 \text{ g/m}^2$ 、より好ましくは $0.1 \sim 5 \text{ g/m}^2$ の範囲がよい。ちなみに第5図は第2めっき層の付着量と塗膜剥離率及びめっき剥離量の関係を示したグラフ(第1めっき層付着量:  $20 \text{ g/m}^2$ 、他の条件は第4図の場合と同じ)であり、この図からも上記の傾向を確認することができる。

次に本発明で使用されるめっき基材としては、鋼、Al、Cuをはじめとしてめっき可能なあらゆる金属及び合金が挙げられ、形状も板状、棒状、管状、異形状等の如何を問わない。めっき方法も特に限定されないが、最も一般的なのは電気めっき法である。

次に実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はもとより下記実施例によって制

限を受けるものではなく、前・後記の趣旨に適合し得る範囲で適宜変更して実施することはいずれも本発明の技術的範囲に含まれる。

#### [実施例]

脱脂及び酸洗の前処理を施した冷延鋼板に下記の電気めっき処理を施した。即ち、まず所定の水溶性微粉末を配合したZnめっき浴またはZn合金めっき浴を用いて電気めっきを行ない、第1めっき層を形成した。次いでこの上に、所定のN-メチロール変性を施したアクリルアミド系ポリマーを加えたZnめっき浴またはZn合金めっき浴を用いて電気めっきを行ない、第2めっき層を形成した。得られた各めっき鋼板について、夫々下記の方法でプレス成形性及び塗装性を調べ、第1表に示す結果を得た。

プレス成形性: めっき鋼板をドロビード試験に供し、めっき剥離量を評価した。

◎: めっき剥離量  $0.5 \text{ g/m}^2$  以下

○:       "        $0.5 \sim 0.8 \text{ g/m}^2$

△:       "        $0.8 \sim 1.5 \text{ g/m}^2$

×:       "        $1.5 \text{ g/m}^2$  以上

塗装性: めっき鋼板に前処理なしで直接メラミン変性アルキド樹脂塗料を膜厚が約  $20 \mu\text{m}$  となる様に塗布し、焼付け処理した後、基盤目エリクセン試験によるテープ剥離度合いによって塗膜剥離率を求めた。

◎: 塗膜剥離率 5% 以下

○:       "       5 ~ 15 %

△:       "       15 ~ 30 %

×:       "       30 % 以上

(以下余



第 1 表

実験 No.		第1めっき層				第2めっき層				プレス成形性	塗装性
		めっき金属	水不溶性微粉末		めっき付着量 (g/㎡)	めっき金属	N-メチロールアクリルアミド		めっき付着量 (g/㎡)		
			種 類	含有率 (%)			含有率 (C11)に換算 (%)	N-メチロール変性量 (モル%)			
本 発 明	1	Zn	SiO <sub>2</sub>	8	20	Zn	0.5	50	2	○	○
	2	Zn-Ni	SiO <sub>2</sub>	10	20	Zn	2	150	5	○	○
	3	Zn-Ni	フェノール樹脂	5	20	Zn	1.2	50	0.5	○	○
	4	Zn	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	30	Zn-Ni	0.01	180	2	○	○
	5	Zn	エポキシ樹脂	7	20	Zn-Fe	0.1	15	8	○	○
	6	Zn-Ni	MoS <sub>2</sub>	3	40	Zn-Ni	0.5	50	3	○	○
	7	Zn-Fe	BN	3	45	Zn-Fe	7	30	2	○	○
比 較 例	8	Zn	-	-	20	-	-	-	-	△	×
	9	Zn-Ni	-	-	40	-	-	-	-	×	○
	10	Zn	SiO <sub>2</sub>	5	20	Zn	0.0008	150	2	△	×
	11	Zn-Ni	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	30	Zn-Ni	0.04	5	5	○	×
参 考 例	12	Zn	SiO <sub>2</sub>	0.008	20	Zn	2	70	5	△	○
	13	Zn-Ni	フェノール樹脂	35	30	Zn	0.5	70	2	△	○

第1表より次の様に考察することができる。

実験No.1～7はいずれも本発明の規定要件を充足する実施例であり、第1めっき層中の不溶性微粉末によるプレス成形性改善効果と第2めっき層中のポリアクリルアミド系ポリマー共析による塗装性及び成形性改善効果が相加的乃至相乗的に発揮され、成形性及び塗装性のいずれにおいても非常に良好な結果が得られている。

これに対し実験No.8、9はZnまたはZn合金よりなる単層めっき材（不溶性微粉末も分散されていない）であり、塗装性、プレス成形性共に不良である。また実験No.10はアクリルアミド系ポリマーのN-メチロール変性量が規定範囲を外れ、また実験No.11はアクリルアミド系ポリマーの使用量が不足するいずれも比較例であり、特に塗装性が劣悪である。

実験No.12、13の参考例は一応本発明の実施例に含まれるものであり、第2めっき層は適正な構成となっているため塗装性は優秀であるが、第1めっき層中に含まれる不溶性微粉末の量が好

ましい範囲を外れているため、プレス成形性がやや悪い。

#### 〔発明の効果〕

本発明は以上の様に構成されており、水不溶性微粉末の分散されたZnまたはZn合金よりなる第1めっき層と、N-メチロールアクリルアミド系ポリマーを含むZnまたはZn合金よりなる第2めっき層の複合効果によって、プレス成形工程でのビルドアップ現象やバウダリング現象等を伴うことなく優れた成形性と密着性を有し、且つ前処理なしでも優れた塗膜密着性を示すZn系めっき処理材を提供することができた。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は第1めっき層中に配合される不溶性微粉末の粒子径とめっき剥離量の関係を示すグラフ、第2図は第1めっき層の付着量とめっき剥離量の関係を示すグラフ、第3図は第2めっき層中のポリマー含有率とめっき剥離量及び塗膜剥離率の関係を示すグラフ、第4図は第2めっき層中に配合されるポリマーのN-メチロール変性量と塗

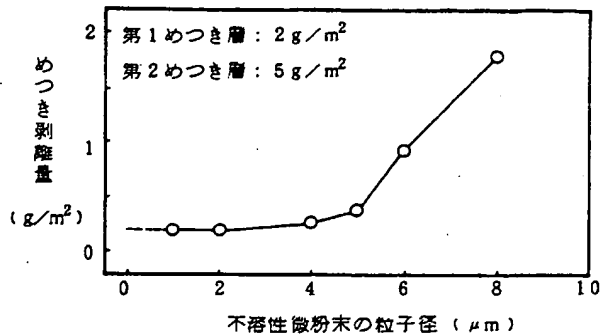
膜剥離率の関係を示すグラフ、第5図は第2めつき層の付着量と塗膜剥離率の関係を示すグラフである。

出願人 株式会社神戸製鋼所

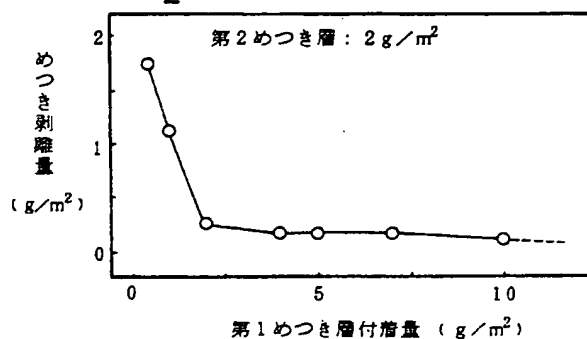
代理人 弁理士 植木久



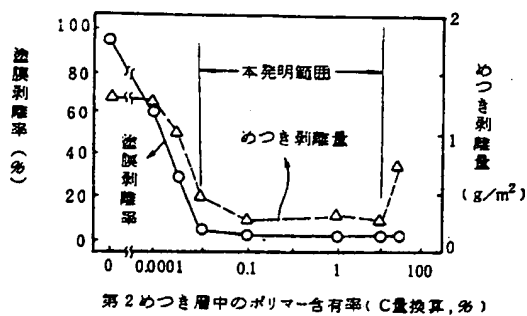
第1図



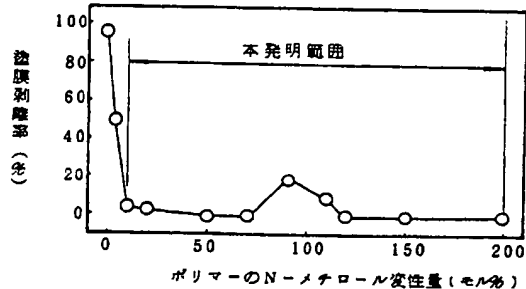
第2図



第3図



第4図



第5図

